

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-270982

(43)Date of publication of application : 19.10.1993

---

(51)Int.Cl.

C30B 29/04

C23C 16/26

---

(21)Application number : 04-071435

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 27.03.1992

(72)Inventor : KATSUMATA SATOSHI

---

## (54) PRODUCTION OF DIAMOND FILM

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a process for synthesizing a high-quality diamond free from non-diamond components such as graphite and diamond-like carbon in high adhesiveness to the substrate.

**CONSTITUTION:** A diamond film is formed on a substrate surface by subjecting a substrate applied with negative potential to a hot-filament CVD treatment and carrying out an electron-bombardment CVD process while applying positive potential to the substrate.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-270982

(43)公開日 平成 5 年(1993)10月19日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 29/04	G	7821-4G		
C 2 3 C 16/26		7325-4K		
C 3 0 B 29/04	C	7821-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-71435

(22)出願日 平成 4 年(1992) 3 月27日

(71)出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都千代田区丸の内 3 丁目 1 番 1 号

(72)発明者 勝又 聡

千葉県袖ヶ浦市上泉1660番地 出光石油化学株式会社内

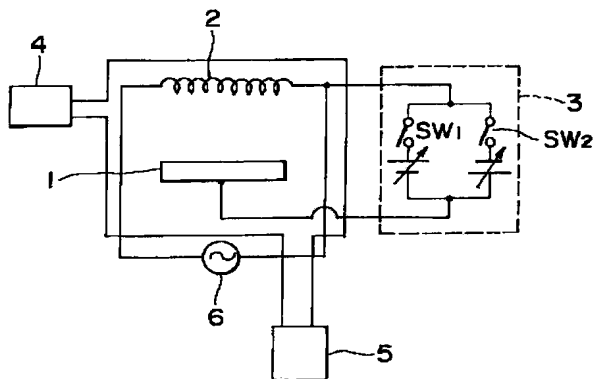
(74)代理人 弁理士 福村 直樹

(54)【発明の名称】 ダイヤモンド膜の製造方法

(57)【要約】

【目的】 この発明の目的は、グラファイトやダイヤモンド状炭素等の非ダイヤモンド成分のない高品質のダイヤモンドを密着性良く合成する方法を提供することを目的とする。

【構成】 この発明のダイヤモンド膜の製造方法は、負の電圧を印加した基板に熱フィラメント CVD 処理をし、次いで、基板に正の電圧を印加しつつ電子衝撃 CVD 法を用いて基板表面にダイヤモンド膜を形成することを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 負の電圧を印加した基板に熱フィラメントCVD処理をし、次いで、基板に正の電圧を印加しつつ電子衝撃CVD法を用いて基板表面にダイヤモンド膜を形成することを特徴とするダイヤモンド膜の製造方法。

【請求項2】 前記熱フィラメントCVD処理の後に水素プラズマ処理を行い、この熱フィラメントCVD処理と水素プラズマ処理とを交互に少なくとも2回以上繰り返す前記請求項1に記載のダイヤモンド膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明はダイヤモンド膜の合成法に関し、さらに詳しく言うと、基板上にグラファイトやDLC（ダイヤモンド状炭素質）等の不要な不純物の少ない、高品質で、しかも品質の一定したダイヤモンド膜を効率よく形成することができ、密着性に優れた高性能のダイヤモンド被覆部材（たとえば、切削工具、研磨工具等のダイヤモンド工具類や耐摩耗性部材等）や高特性のダイヤモンド半導体素子等の電子・電気材料などの製造、あるいは、高品質のダイヤモンドの製造など各種のダイヤモンド利用素材もしくはダイヤモンド利用製品の製造分野に好適なダイヤモンドの合成法に関する。

## 【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】ダイヤモンドは、硬度、耐摩耗性が高いので、切削や研磨などの工具用等として多用されている。また、電気的性質においても優れた特性を有することから半導体デバイスの素材等としても有望視されている。このような用途に工業的に対応するには、高価な天然のダイヤモンドに依存せずに合成ダイヤモンドを利用する必要があり、そのため、高品質のダイヤモンドを一定の品質を維持しながら量産化する技術の開発が強く要求されている。

【0003】このように、近年においては、合成ダイヤモンドを利用する傾向が増加してきており、これに合わせてダイヤモンドの合成法の開発および改善はますます重要となってきている。特に、ダイヤモンドを各種の基板上にCVD法等の気相合成法によって薄膜として形成させる技術の研究が盛んに行われており、この気相合成法によって得たダイヤモンド被覆部材を切削工具、研磨工具、摺動部材等として、あるいは、半導体デバイス等として実用化するための技術開発が進められている。この気相合成法によると製造コストの低減及び量産化が期待できる。

【0004】しかしながら、気相合成法によって得られるダイヤモンド膜には、通常、グラファイトやDLC（ダイヤモンド状炭素質）といったダイヤモンド以外の炭素質成分が含まれていることが多く、そのために、品質が低下したり、一定にならないなどの問題点がある。また、基材の表面とダイヤモンド被膜とは、一般に密着

性が悪い。それ故に、この密着性を向上させるために様々な提案がなされている。一方、生産性を向上させるにはダイヤモンド膜の形成を容易にするための工夫を要する。従来法では、下記に示すように、これらの点を十分に解決するにいたっていない。

【0005】基板上に気相合成法によりダイヤモンド膜を形成するにあたっては、基板にそのままではダイヤモンド膜を密着性良く形成することができないので、機械的な方法、たとえば、ダイヤモンド砥粒などを用いて傷付け処理をする、あるいは有機溶媒例えばアセトン中にダイヤモンド砥粒を懸濁する懸濁液に基板を浸漬しつつ超音波を照射するなどの所謂傷付け処理をし、基板上にダイヤモンド初期核の成長点を生成させ、ダイヤモンド膜を形成するのが一般的である。ところが、このような傷付け処理をする方法は、基板を一旦前記懸濁液中に浸漬し、その後洗浄、乾燥といった機械的処理を繰り返さなければならないので、ダイヤモンド膜の工業的製造という観点からは不利なプロセスであり、しかもダイヤモンドの生成効率がなお不十分であるなどの理由によって、工業的な生産法としては不満足であり、また、得られる製品も一定の品質を維持し難いという問題がある。

【0006】これを改良する方法として、基板に負のバイアス電圧を印加し、高濃度のメタンを含むメタンと水素の混合ガスを用いてプラズマ処理し、高密度にダイヤモンド核を生成させる方法が提案されている[App1. Phys. Lett., 58(10), 1036-1038(1991)]。しかしながら、この従来法では、ダイヤモンドの合成条件が最適でないため、結合力の弱い炭素すなわちグラッシーカーボン等が析出するのでダイヤモンドの結晶性が低く、しかも基板に対する密着性が悪い。また、水素プラズマを基板の表面に接触させる前処理方法も知られてはいないが、この前処理だけでは十分なダイヤモンド初期核の形成を期待することができない。

【0007】この発明は、前記事情を改善するためになされたものである。この発明の目的は、各種の基板上にグラファイトやDLC（ダイヤモンド状炭素質）等の不純物の少ない高品質のダイヤモンド膜を、高いダイヤモンド初期核の発生密度をもって形成し、基板に対する密着性の高いダイヤモンド膜を容易に量産することができるなどの利点を有する、ダイヤモンドの合成法を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための請求項1に記載の発明は、負の電圧を印加した基板に熱フィラメントCVD処理をし、次いで、基板に正の電圧を印加しつつ電子衝撃CVD法を用いて基板表面にダイヤモンド膜を形成することを特徴とするダイヤモンド膜の製造方法であり、請求項2に記載の発明は、前記熱フィラメントCVD処理の後に水素プラズマ処理を行

い、この熱フィラメントCVD処理と水素プラズマ処理とを交互に少なくとも2回以上繰り返す前記請求項1に記載のダイヤモンド膜の製造方法である。

【0009】この発明においては、基本的には、(1)負の電圧を印加した基板に熱フィラメントCVD処理をする工程と(2)基板に正の電圧を印加しつつ電子衝撃CVD法によりダイヤモンド膜を合成する工程とを有する。以下に各工程について説明する。

【0010】(1)負の電圧を印加した基板に熱フィラメントCVD処理をする工程

この発明の方法において使用される基板は、基板に負の電圧を印加するのであるからこの基板が陰極になり得るような導電性材料である限り特に制限がない。また、この基板は、室温において絶縁性であったとしても、処理温度において導電性を有していれば良い。

【0011】具体的には、たとえば、シリコン、ゲルマニウム、ガリウム、アルミニウム、銅、クロム、コバルト、アンチモン、タングステン、モリブデン、チタン、金、白金、イリジウム、テルル、セレン、ホウ素等の単体金属もしくは合金類を使用することができ、目的とするデバイス等の製品の構成等に応じて適宜に選択することができる。

【0012】たとえば、この発明の方法によって得られたダイヤモンド膜付き基板を半導体材料として使用する場合には、基板材料として、シリコン、ゲルマニウム、炭化ケイ素、窒化ホウ素、ガリウム・ヒ素などを例示することができる。また、この発明の方法によって得られたダイヤモンド膜付き基板を切削工具として使用するのであれば、窒化ケイ素系セラミックス、アルミナ系セラミックス、炭化タングステン系セラミックス、炭化ケイ素系セラミックス、サーメット等を挙げることができる。

【0013】この工程では、熱フィラメントCVD処理として、負の電圧を印加した基板に相対向して配置された加熱体に、炭素含有化合物を少なくとも含有する原料ガスを接触させてこの原料ガスを励起し、この励起ガスを基板に接触させる工程を挙げることができる。

【0014】ここで、負の電圧を印加した基板に相対向して配置された加熱体としては、原料ガスを十分に熱分解することのできる限り特に制限がないのであるが、次の工程である電子衝撃CVD法を用いてダイヤモンド膜を合成することを考慮すると、加熱体としては熱電子放射体であることが望ましい。というのは、図1に示すように、基板1に相対向した熱電子放射体2と、この基板1に正または負の電圧を印加する電源3と、前記原料ガスおよびダイヤモンド合成に必要な炭素源ガスを導入するガス導入手段4と、反応系を所定の減圧にすることのできる減圧手段5とを備えたCVD装置を用いて、熱フィラメントCVD処理とダイヤモンド合成処理とを連続的に行うことができるようになり、工業的製造法として

極めて有利なプロセスになるからである。なお、図1において、SW<sub>1</sub>は第一のスイッチであり、SW<sub>2</sub>は第二のスイッチであり、6で示すのは前記熱電子放射体2を通电により加熱するための電源である。

【0015】この熱電子放射体としては、例えばタングステンフィラメント、トリウム含有タングステンフィラメント等を挙げることができる。この熱電子放射体の温度としては、少なくとも励起状態の炭化水素を生成させるに必要な温度であれば良く、通常1,000℃以上、好ましくは2,000℃以上であって2,800℃までの適宜の温度を上げることができる。熱電子放射体の温度をこのような温度にまで上昇させるために、通常、この熱電子放射体に所定の電流が通电される。

【0016】前記原料ガスとしては、少なくとも炭素含有化合物を単独で、あるいは炭素含有化合物と水素、窒素、酸素および稀ガスからなる群から選択される少なくとも一種のガスとを含む混合ガスであれば、一般的なダイヤモンド合成用ガスとして常用されるもの、あるいは使用可能なものを使用することができる。

【0017】前記炭素含有化合物としては、各種炭化水素類(具体的には、たとえば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン等のアルカン類、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン等のアルケン類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン等のシクロアルカン類など多種多様の炭化水素類)、含酸素炭化水素類(具体的には、たとえば、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、ベンジルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン等のケトン類、酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類など多種多様の酸素含有炭化水素類)、CO、CO<sub>2</sub>など様々な炭素含有化合物を挙げることができる。なお、これらの中でも、特に好ましいものとして、たとえば、メタン、メタノール、アセトン、COなどを例示することができる。なお、これらは一種単独で用いてもよいし、二種以上を混合するなどして併用してもよい。

【0018】前記炭素含有化合物と水素との混合ガスを使用する場合、その混合ガスとしては、炭化水素類と水素との混合ガス、特に炭素数が1~4であるアルカン類と水素との混合ガス、さらにはメタンと水素との混合ガスが好ましい。前記炭素含有化合物と水素との混合ガスを使用する場合、混合ガス全体に対する炭素含有化合物は0.05~99容量%、好ましくは0.1~80容量%の割合になっているのが望ましい。混合ガス中の炭素含有化合物の割合が前記範囲にあると、ダイヤモンド初期核の発生密度を著しく増大させることができて好ましい。

【0019】この熱フィラメントCVD処理を行うに際

10

20

30

40

50

しては、たとえば、基板を取り巻く環境内の圧力を $10^{-3} \sim 10^3$  Torrの範囲、好ましくは $0.1 \sim 760$  Torr、基板温度を室温 $\sim 1,200^\circ\text{C}$ の範囲、好ましくは室温 $\sim 1,100^\circ\text{C}$ の範囲に選定することによって好適に行うことができる。特に、基板を前記温度範囲に加熱することにより、励起ガスが基板に接触するときに黒鉛の生成を抑制し、最終的には不純物のないダイヤモンド膜を形成することができるようになる。

【0020】前記基板に印加する負の電圧としては、たとえば、直流電圧が $-500 \sim -5\text{V}$ の範囲、好ましくは $-400 \sim -20\text{V}$ の範囲になるようにする。この発明の方法においては、前記熱フィラメントCVD処理を行ってから、次に電子衝撃CVD法を利用して基板表面にダイヤモンド膜を合成しても良いのであるが、前記熱フィラメントCVD処理の後に水素プラズマ処理を行い、この熱フィラメントCVD処理と水素プラズマ処理とを交互に少なくとも1回、好ましくは2回以上繰り返してから、電子衝撃CVD法を利用してダイヤモンド膜を合成するのが好ましい。

【0021】このように水素プラズマ処理とを組み合わせるときには、熱フィラメントCVD処理をする時間は、1回当たり、通常1秒 $\sim 30$ 分である。一方、水素プラズマ処理に使用される水素ガスとしては特に限定はないのであるが、通常、高純度に精製した水素ガスが使用される。又、前述した熱フィラメントCVD処理において水素ガスが使用されるときには、その水素ガスを引き続き使用することもできる。

【0022】水素ガスをプラズマ化する前記水素プラズマ処理の手法としては、特に制限はなく、一般的なダイヤモンドあるいはダイヤモンド膜の気相合成法に利用されるプラズマ化法など各種の方法によるプラズマ処理法が適用可能である。具体的には、たとえば、マイクロ波プラズマ法、高周波プラズマ法、熱フィラメント法、ECR法等、あるいはこれらの組み合わせ法などを挙げることができる。これらの中でも、特に、マイクロ波プラズマ法によるプラズマ処理法等が好適に採用される。この水素プラズマ処理の反応条件としては、前記熱フィラメントCVD処理における条件とほぼ同様である。水素プラズマ処理をする時間は、一回の処理当たり、通常1秒 $\sim 30$ 分である。

【0023】この発明の方法においては、前述した熱フィラメントCVD処理と水素プラズマ処理とを交互に繰り返す好適な態様として、例えば、処理系に水素ガスを継続して流通させておき、炭素含有化合物のガス、あるいは炭素含有化合物と水素などの混合ガスを一定流量で処理系に一定時間毎に断続して流通させると共に炭素含有化合物のガスあるいは炭素含有化合物と水素などの混合ガスを流通させるのに同期して処理系内の基板に負バイアスを印加することを挙げることができる。この態様においては、炭素含有化合物と水素との混合ガスをを用い

る場合、混合ガス中の炭素含有化合物ガスの流通をON/OFFし、基板に対する負バイアス電圧のON/OFFを制御するだけで良いので、操作が簡便である。

【0024】以上のようにして、基板に熱フィラメントCVD処理、あるいは熱フィラメントCVD処理と水素プラズマ処理とを施すことによって、基板にダイヤモンド初期核を高密度に効率よく生成させることができ、これによって、ダイヤモンド膜の実質的な生成速度を著しく向上させることができる。

【0025】(2) 基板に正の電圧を印加しつつ電子衝撃CVD法によりダイヤモンド膜を合成する工程  
この発明では、基材表面につき上記した熱フィラメントCVD処理、あるいは熱フィラメントCVD処理と水素プラズマ処理とを交互に少なくとも1回繰り返してから、正の電圧を印加した基材表面に電子衝撃CVD法により炭素源ガスをを用いてダイヤモンドを形成する。

【0026】この発明の方法においては、基板に印加する正の電圧としては、通常 $5 \sim 500\text{V}$ の範囲、好ましくは $10 \sim 500\text{V}$ の範囲から適宜に選択される。この発明の方法においては、図1にその原理を示すCVD装置を使用するのであれば、前述した熱フィラメントCVD処理の後に引き続いて、基板に印加する電圧を負から正に切り替えることにより、図1に示す熱フィラメントCVD装置から基板をあらためて取り出してダイヤモンド合成装置に基板を装填する必要がなく、電子衝撃CVD法によって、ダイヤモンド膜を形成することができるので、極めて便利である。

【0027】この発明の方法における電子衝撃CVD法は、通常の電子衝撃CVD法を適用することができる。具体的には、例えば、図1に示すCVD装置において、基板に正の電圧を印加し、この基板と熱電子放射体との間に炭素源ガスを導入し、熱電子放射体を加熱することにより発生する電子と前記炭素源ガスとの相互作用によりこの炭素源ガスを効率良く活性化してプラズマ状態にし、このプラズマ状態の炭素源ガスを基板に接触させることにより基板上にダイヤモンド膜を形成することができる。

【0028】この場合、正の電圧を印加した基板と熱電子放射体との間における電子電流密度は通常、 $0.5 \sim 100\text{mA}/\text{cm}^2$ である。このような電子電流密度の範囲で熱電子を基板表面に衝撃させると、熱電子により励起されプラズマ状態になった炭素源ガスが基板に接触するのと相俟って、ダイヤモンド初期核の発生密度を高めることができ、密着性の高いダイヤモンド膜を高速で形成することができる。

【0029】上記炭素源ガスとしては、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン等のパラフィン系炭化水素；エチレン、プロピレン、ブチレン等のオレフィン系炭化水素；アセチレン、アリレン等のアセチレン系炭化水素；ブタジエン、アレン等のジオレフィン系炭化水

素；シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素；シクロブタジエン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン等の芳香族炭化水素；アセトン、ジエチルケトン、ベンゾフェノン等のケトン類；メタノール、エタノール等のアルコール類；このほかの含酸素炭化水素；トリメチルアミン、トリエチルアミン等のアミン類；このほかの含窒素炭化水素；炭酸ガス、一酸化炭素、過酸化炭素；さらに、単体ではないが、ガソリン等の消防法危険物第4類、第1類、ケロシン、テレピン油、しょうのう油等の第2石油類、重油等の第3石油類、ギヤー油、シリンダー油等の第4石油類も使用することができる。また前記各種の化合物を混合して使用することもできる。

【0030】これらの中でも、好ましいのはメタン、エタン、プロパン等のパラフィン系炭化水素、エタノール、メタノール等のアルコール類、アセトン、ベンゾフェノン等のケトン類、トリメチルアミン、トリエチルアミン等のアミン類、炭酸ガス、一酸化炭素であり、特にメタンおよび一酸化炭素が好ましい。

【0031】なお、これらは一種単独で用いても良く、二種以上を混合ガス等として併用してもよい。また、これらは水素等の活性ガスやヘリウム、アルゴン、ネオン、キセノン、窒素等の不活性ガスと混合して用いても良い。

【0032】ダイヤモンドの薄膜の形成条件としては、特に制限はなく、前記の気相合成法に通常用いられる反応条件を適用することができる。例えば、反応圧力としては、通常、 $10^{-6} \sim 10^3$  Torr が好ましく、特に  $1 \sim 800$  Torr の範囲内であるのが好ましい。

【0033】反応圧力が  $10^{-6}$  Torr よりも低い場合には、ダイヤモンドの薄膜の形成速度が遅くなることがある。また、 $10^3$  Torr より高い場合には、 $10^3$  Torr の時に得られる効果に比べて、それ以上の効果がない。前記基材の表面温度としては、前記炭素源ガスの活性化手段等により異なるので、一概に規定することはできないが、通常、室温 $\sim 1,200^\circ\text{C}$ 、好ましくは、 $450 \sim 1,100^\circ\text{C}$  の範囲内にするのがよい。

【0034】この温度が室温よりも低い場合には、結晶性のダイヤモンド薄膜の形成が不十分になることがある。また、温度が  $1,200^\circ\text{C}$  を超える場合においては、形成されたダイヤモンドのエッチングが優先し、ダイヤモンドが生成しないこともある。反応時間としては、特に限定はなく、ダイヤモンドの薄膜が所望の厚みとなるように、ダイヤモンドの薄膜の形成速度に応じて適宜に設定するのが好ましい。

【0035】形成させる前記ダイヤモンド膜の膜厚は、使用目的等に応じて適宜適当な膜厚にすればよく、この意味で特に制限はないが、通常は、 $0.2 \sim 100 \mu\text{m}$  の範囲に選定するのがよい。この膜厚が、あまり薄すぎると、ダイヤモンド膜による被覆効果が十分に得られな

いことがあり、一方、あまり厚すぎると、使用条件によっては、ダイヤモンド膜の剥離等の離脱が生じることがある。以上のようにしてダイヤモンドを形成することによって、基材とダイヤモンドとの密着性を著しく向上させることができ、高性能のダイヤモンド被覆部材を得ることができる。

【0036】また、この発明の方法によると、各種の基板上に高純度のダイヤモンド（すなわち、高品質のダイヤモンド膜）を効率よく形成させることができる。また、この方法によると、品質のばらつきもなく、品質の一定した高品質のダイヤモンドもしくはダイヤモンド被覆部材等のダイヤモンド利用製品が得られる。さらに、この方法は、ダイヤモンドもしくはその製品の量産化が極めて容易であるなどの利点も有しており、ダイヤモンドおよび各種のダイヤモンド利用製品の製造として、工業的に著しく有利な方法である。

【0037】

【実施例】以下、この発明の実施例およびその比較例によってこの発明をより具体的に説明するが、この発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

（実施例1）図1に示すように、基板1に相対向した熱電子放射体2と、この基板1に正または負の電圧を印加する電源3と、前記原料ガスおよびダイヤモンド合成に必要な炭素源ガスを導入するガス導入手段4と、反応系を所定の減圧にすることのできる減圧手段5とを、基本的に備えたCVD装置を使用した。この実施例の場合、熱電子放射体2は $0.5\text{mm}\phi$ のタングステンフィラメントであり、減圧手段5としては、ターボ分子ポンプとロータリーポンプとで構成されている。

【0038】基板としての鏡面研磨されたシリコンウエハを前記CVD装置内に装填し、初めは $10^{-6}$  Torr 以下に真空排気した。CVD装置内に、原料ガスとして、メタンガス20SCCMと、水素ガス50SCCMとを導入し、20Torrにした。次いで、この熱フィラメントCVD処理を2時間かけて行った。

【0039】その後、前記のCVD装置から基板を取り出さずに、基板に印加する電圧を+100Vに変更し、メタンガスの流量を1SCCMに、また水素ガスの流量を90SCCMに変更し、電子衝撃CVD処理を2時間かけて行うことにより基板の表面にダイヤモンド膜を形成した。なお、この電子衝撃CVD処理においては、タングステンフィラメントから基板に流れる電子電流密度は $10\text{mA}/\text{cm}^2$ であった。

【0040】上記のようにしてダイヤモンドの合成を行った結果、基板上に約 $1.9\mu\text{m}$ のダイヤモンド膜が形成されていることをラマンスペクトル測定およびSEMによる観察等によって確認した。すなわち、SEMによる観察によってダイヤモンドである自形の明確な微結晶の緻密な集合体が認められ、明確なダイヤモンド膜が形成されていることを確認した。一方、ラマンスペクトル

測定により、電界処理を行った部分に成長した結晶部位の測定を行ったところ $1,333\text{ cm}^{-1}$ のピークが観察され該結晶がダイヤモンドであることを確認することができた。

【0041】（比較例1）前記実施例1において、基板に負の電圧を印加して行う熱フィラメントCVD処理を行わなかった外は、前記実施例1と同様に実施した。その結果、基板には、ほとんど何も形成されなかった。SEMによる観察ではところどころにダイヤモンドと考えられる粒子が点在するだけであった。

【0042】（実施例2）前記実施例1において、熱フィラメント処理を行った後に、メタンガスの供給を停止し水素を $100\text{ SCCM}$ の流量で供給することにより水素プラズマ処理を3分間行い、その後に電子衝撃CVD処理を実施することの外は前記実施例1と同様に実施した。

【0043】上記のようにしてダイヤモンドの合成を行った結果、基板上に約 $1.7\text{ }\mu\text{m}$ のダイヤモンド膜が形成されていることをラマンスペクトル測定およびSEMによる観察等によって確認した。すなわち、SEMによる観察によって、ダイヤモンドである自形の明確な、前記実施例1におけるよりも結晶性の良好なダイヤモンド\*

\*膜が形成されていることを確認した。一方、ラマンスペクトル測定により、電界処理を行った部分に成長した結晶部位の測定を行ったところ $1,333\text{ cm}^{-1}$ のピークが観察され該結晶がダイヤモンドであることを確認することができた。

【0044】

【発明の効果】この発明によると、同一のCVD装置を使用して、ダイヤモンド初期核を形成させる前処理工程とダイヤモンドを合成する工程とを連続して実行することができ、高密度のダイヤモンド初期核を形成することができ、不純物のない高純度のダイヤモンド膜を密着性良く形成することができる。

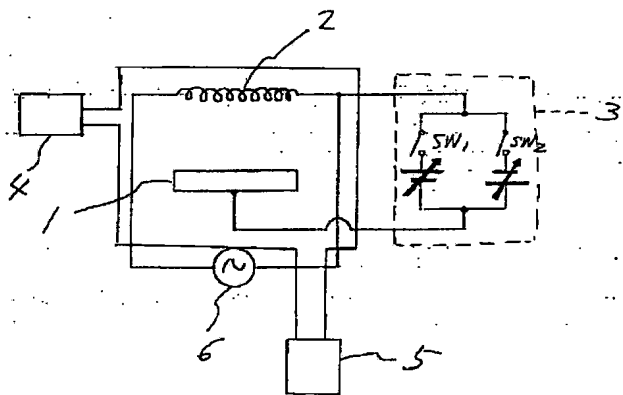
【図面の簡単な説明】

【図1】図1はこの発明の方法を実施する一例としてのCVD装置を示す概略説明図である。

【符号の簡単な説明】

- 1 基板
- 2 熱電子放射体
- 3 電源
- 4 ガス導入手段
- 5 減圧手段

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成4年3月30日

【手続補正1】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】全図

【補正方法】変更

【補正内容】

【図1】

